

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

08.06.2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2003年 6月11日

出 願 番 号  
Application Number: 特願2003-166971  
[ST. 10/C]: [JP2003-166971]

出 願 人  
Applicant(s): 株式会社東芝

REC'D 29 JUL 2004

WIPO

PCT

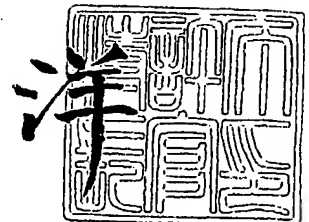
PRIORITY  
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 7月14日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願

【整理番号】 DTE03-010

【提出日】 平成15年 6月11日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C09K 11/08  
H01J 1/62

【発明の名称】 蛍光体と蛍光体の製造方法、および製造装置

【請求項の数】 10

【発明者】

    【住所又は居所】 埼玉県深谷市幡羅町一丁目 9 番地 2 株式会社東芝 深谷工場内

    【氏名】 横沢 信幸

【発明者】

    【住所又は居所】 埼玉県深谷市幡羅町一丁目 9 番地 2 株式会社東芝 深谷工場内

    【氏名】 山口 研一

【発明者】

    【住所又は居所】 埼玉県深谷市幡羅町一丁目 9 番地 2 株式会社東芝 深谷工場内

    【氏名】 伊藤 武夫

【特許出願人】

    【識別番号】 000003078

    【氏名又は名称】 株式会社東芝

【代理人】

    【識別番号】 100077849

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 須山 佐一

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 014395

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 蛍光体と蛍光体の製造方法、および製造装置

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 蛍光体母体および付活剤を構成する元素または該元素を含有する化合物を含む蛍光体原料を、加熱して焼成する工程を備え、

前記焼成工程において、前記蛍光体原料を、水平に対して傾斜して配置された回転する管状の加熱炉に連続的に通し、前記加熱炉内で急激に加熱して焼成するとともに、該加熱炉から連続的に排出される焼成物を冷却することを特徴とする蛍光体の製造方法。

【請求項 2】 前記加熱炉の内部が無酸素状態に保持されていることを特徴とする請求項 1 記載の蛍光体の製造方法。

【請求項 3】 前記加熱炉内が、不活性ガス雰囲気あるいは還元性ガス雰囲気に保持されていることを特徴とする請求項 1 または 2 記載の蛍光体の製造方法。

【請求項 4】 前記蛍光体原料が、前記加熱炉内を移動しつつ焼成に十分な時間滞留するように、前記加熱炉の傾斜角が調整されていることを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれか 1 項記載の蛍光体の製造方法。

【請求項 5】 前記加熱炉の回転速度が、0.5～50 回転/分であることを特徴とする請求項 1 乃至 4 のいずれか 1 項記載の蛍光体の製造方法。

【請求項 6】 蛍光体母体および付活剤を構成する元素または該元素を含有する化合物を含む蛍光体原料を、加熱して焼成する装置を備え、

前記焼成装置が、水平に対して傾斜して配置され、中心軸の回りに回転する管状の加熱炉と、前記加熱炉の上端部から前記蛍光体原料を連続的に送入する機構と、前記加熱炉の下端部から焼成物を連続的に排出する機構と、前記加熱炉から連続的に排出される焼成物を冷却する冷却部を有することを特徴とする蛍光体の製造装置。

【請求項 7】 前記加熱炉が、石英またはアルミナから成る管状の耐熱性容器を有することを特徴とする請求項 6 記載の蛍光体の製造装置。

【請求項 8】 前記加熱炉が、不活性ガスあるいは還元性ガスの導入機構お

よび該ガスの排出機構を有することを特徴とする請求項 6 または 7 記載の蛍光体の製造装置。

【請求項 9】 請求項 1 乃至 5 のいずれか 1 項記載の蛍光体の製造方法によって得られることを特徴とする蛍光体。

【請求項 10】 長径と短径との比が 1.0 ～ 1.5 である粒子を含むことを特徴とする請求項 9 記載の蛍光体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、蛍光体と蛍光体の製造方法および製造装置に係わり、さらに詳しくは、例えば電子線により励起されて発光する蛍光体を製造する方法と、その製造方法により得られる蛍光体、および当該蛍光体の製造装置に関する。

【0002】

【従来の技術】

陰極線管（CRT）や電界放出型表示装置（FED）、プラズマディスプレイパネル（PDP）などの画像表示装置は、フルカラー表示を可能とするため、青色発光、緑色発光および赤色発光の各蛍光体を含む蛍光膜を有している。

【0003】

従来から、これら各色の蛍光体を製造するには、蛍光体母体と付活剤を構成する元素などをそれぞれ含む蛍光体原料を、石英またはアルミナ等のるつぽ内に充填し、所定の温度で加熱して焼成する方法が採られている。こうして得られた蛍光体は、分散処理を行い、さらに表面処理などを施したうえで、前記表示装置をはじめとする発光デバイスに組み込まれる。そして、種々の励起条件下で発光し、デバイスの光出力となる。

【0004】

しかしながら、前記した焼成方法では、蛍光体原料への均一な熱伝導を得ることが難しいため、長時間の加熱・焼成を必要としていた。また、得られる蛍光体粒子がブロードな粒径分布を持つばかりでなく、粒子の凝集が生じやすかった。さらに、粒子形状についても、結晶構造を反映し多面体に近い不規則な形状を呈

することが多く、均一な形状の粒子を得ることが難しかった。したがって、得られる蛍光体を塗布して形成される蛍光膜が、不均質で充填密度の低いものとなり、発光特性が低かった。

#### 【0005】

すなわち、蛍光体粒子の形状が非球状でありかつブロードな粒径分布を有すると、緻密な蛍光膜が得られず、空隙が生じるうえ、光反射膜であるメタルバック膜の平滑度が劣り、光損失の原因となる。また、蛍光膜の乱反射が大きいと、感光用の紫外線が蛍光膜の内部まで侵入しないので、内部が重合しにくく、十分に厚い蛍光膜を形成することが難しくなる。

#### 【0006】

このような観点から、蛍光体粒子の形状をできるだけ球形に近いものとし、蛍光面への充填密度を向上させる方法が提案されている。（例えば、特許文献1，特許文献2，特許文献3参照）

#### 【0007】

また、粉碎工程後のアニール工程において、回転する耐熱容器中で蛍光体を転動させながらアニール処理することにより、粒径が小さく揃ったPDP用の蛍光体を製造する方法が提案されている。（特許文献4参照）

#### 【0008】

さらに、蛍光体前駆体の粉体をバッチ式のロータリーキルンに投入し、振動または流動を与えながら焼成することにより、微粒子化され粒径分布が揃った輝尽性蛍光体を製造する方法も提案されている。（例えば、特許文献5参照）

#### 【0009】

##### 【特許文献1】

特開平8-109375号公報（第2-3頁）

##### 【特許文献2】

特開平9-310067号公報（第2頁）

##### 【特許文献3】

特開平2000-154382公報（第2頁）

##### 【特許文献4】

特開平 2003-34789 公報 (第 2 頁, 第 7 頁)

【特許文献 5】

特開平 2002-309246 公報 (第 7 頁)

【0010】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、特許文献 1, 特許文献 2 および特許文献 3 に記載された方法は、いずれも特定の蛍光体しか製造することしかできなかつたり、あるいは大幅なコストアップに繋がるような方法であり、得られる蛍光体の用途が制限されていた。

【0011】

また、特許文献 4 に記載された方法では、アニール工程で生じた蛍光体粒子の凝集を再び粉碎を行うことにより分散させる必要があり、工程数が増大するという問題があった。

【0012】

さらに、硫化亜鉛蛍光体の製造において、無酸素中で徐冷した場合、焼成物が所定以上の熱エネルギーを受けて粗大粒子を成長させてしまうという問題があるため、焼成工程で急熱急冷するプロセスを必要とする。しかし、硫化亜鉛蛍光体の製造に、特許文献 5 に記載されたロータリーキルンによるバッチ式の焼成方法を用いた場合、徐熱徐冷がなされるため、蛍光体からの硫黄の脱離や酸化を誘発しやすく、硫黄欠陥や表面酸化が生じやすかった。したがって、焼成時に振動・流動の物理的運動を加えたとしても、硫化亜鉛蛍光体を製造することができなかった。

【0013】

このように、従来の技術では、蛍光体の種類の限定やコストアップの問題があり、粒径および形状が均一な球形の蛍光体粒子を安価に得ることができなかった。

【0014】

本発明はこのような問題を解決するためになされたもので、粒径および形状が均一で分散性に富む球状の蛍光体粒子を、歩留まり良くかつ安価に得ることがで

きる蛍光体の製造方法および製造装置を提供することを目的としている。

#### 【0015】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明の蛍光体の製造方法は、蛍光体母体および付活剤を構成する元素または該元素を含有する化合物を含む蛍光体原料を、加熱して焼成する工程を備え、前記焼成工程において、前記蛍光体原料を、水平に対して傾斜して配置された回転する管状の加熱炉に連続的に通し、前記加熱炉内で急激に加熱して焼成するとともに、該加熱炉から連続的に排出される焼成物を冷却することを特徴とする。

#### 【0016】

本発明の蛍光体の製造装置は、蛍光体母体および付活剤を構成する元素または該元素を含有する化合物を含む蛍光体原料を、加熱して焼成する装置を備え、前記焼成装置が、水平に対して傾斜して配置され、中心軸の回りに回転する管状の加熱炉と、前記加熱炉の上端部から前記蛍光体原料を連続的に送入する機構と、前記加熱炉の下端部から焼成物を連続的に排出する機構と、前記加熱炉から連続的に排出される焼成物を冷却する冷却部を有することを特徴とする。

#### 【0017】

##### 【発明の実施の形態】

以下、本発明を実施するための形態について説明する。

#### 【0018】

本発明の第1の実施形態は、CRTやFEDのようなカラー表示装置用蛍光体を製造する方法であり、蛍光体母体および付活剤を構成する元素またはその元素を含有する化合物を含む蛍光体原料を、加熱し焼成する工程を備えている。

#### 【0019】

焼成工程では、蛍光体原料を、水平方向に対して傾斜して配置された回転する管状の加熱炉を、連続的に通過させる。そして、この蛍光体原料を加熱炉内で所定の焼成温度まで急激に加熱し、かつ加熱炉の回転に応じて転動させながら炉内を上方から下方へ移動させる。こうして、蛍光体原料を必要かつ十分な時間だけ加熱して焼成する。その後、焼成物を加熱炉から連続的に排出させ、排出された焼成物を急激に冷却する。



## 【0020】

このような実施形態において、管状の加熱炉の内部、および加熱炉から排出された焼成物の冷却部は、酸素が除去され無酸素状態に保持されていることが望ましい。そして、無酸素雰囲気で蛍光体原料を加熱・焼成し、かつ無酸素雰囲気を保ったままで急冷することが望ましい。さらに、加熱炉の回転速度は、0.5～50回転/分とすることが好ましい。回転速度が50回転/分を超える場合は、必要な焼成時間を制御することが困難であり好ましくない。

## 【0021】

また、特に  $ZnS:Ag, Al$  や  $ZnS:Cu, Al$  のような硫化亜鉛 ( $ZnS$ ) 系の蛍光体を焼成する場合には、加熱炉内を、アルゴン、窒素等の不活性ガス雰囲気や水素を含む還元性ガス雰囲気、さらには硫化水素雰囲気に保持することが望ましい。

## 【0022】

またさらに、加熱炉の水平に対する傾斜角度は、蛍光体原料が焼成に十分な時間だけ炉内に滞留することができるように、加熱炉の長さや回転速度などに合わせて調整することが望ましい。

## 【0023】

本発明の第1の実施形態によれば、蛍光体原料が、水平に対して傾斜して配置され軸の回りに回転する管状の加熱炉に連続的に通され、この加熱炉内を移動する過程で、転動しながら急激に加熱されるので、無酸素状態でかつ不活性ガスあるいは還元性ガス雰囲気、さらには硫化水素雰囲気で蛍光体原料に均一な熱エネルギーが加えられる。その結果、従来のるつぼを用いた焼成方法に比べて短時間で焼成を完了することができる。

## 【0024】

また、蛍光体粒子の凝集を抑制することができるので、焼成後さらに粉碎を行う必要がない。したがって、粉碎工程を重ねることによる蛍光体劣化を抑制することができるため、再アニールなどの工程を追加する必要がなく、工程の削減が可能となる。さらに、蛍光体原料は、加熱炉内を転動しながら加熱・焼成されるので、球形に近い形状で均一な粒径を有する蛍光体粒子を得ることができる。な

お、得られる蛍光体粒子の長径と短径との比は、例えば 1.0 ~ 1.5 の範囲とすることができる。

#### 【0025】

次に、蛍光体の製造装置の実施形態について説明する。本発明の第 2 の実施形態は、図 1 に示す焼成装置を備えている。

#### 【0026】

図において、符号 1 は、石英またはアルミナ等から成る円形管状の耐熱性容器を示す。この耐熱性容器 1 は、水平に対して傾斜して配置されており、かつモータ等の回転機構 2 により、中心軸の回りに回転するように構成されている。

#### 【0027】

耐熱性容器 1 の水平に対する傾斜角は、蛍光体原料が焼成に十分な時間だけ後述する加熱部に滞留することができるように、加熱部の長さや回転速度などに合せて調整可能に構成されている。

#### 【0028】

この耐熱性容器 1 の上端から大部分の外周には、モリブデンシリサイドのような発熱体 3 が設けられ、加熱部 4 が構成されている。そして、発熱体 3 が周設されていない耐熱性容器 1 の上部および下部は冷却部 5 a, 5 b となっている。冷却は、主に水冷により行われている。

#### 【0029】

耐熱性容器 1 の上端部には、加熱・焼成すべき蛍光体原料を連続的に送り込む送入機構（フィーダ）6 が設けられており、冷却部 5 b を構成する耐熱性容器 1 の下端部には、焼成物を連続的に受け取る焼成物捕集器 7 が設けられている。

#### 【0030】

また、装置内部の全体が無酸素状態となるように、不活性ガスなどのガスが、送入機構 6 に取り付けられたガス導入口 8 から送り込まれ、耐熱容器 1 内部を焼成物とともに流動する。そして、このガスは、焼成物捕集器 7 に取り付けられたガス導出口 9 から排出される。このとき焼成物は、冷却部 5 b で完全に冷却されるように構成されている。

#### 【0031】

このような構造を有する焼成装置において、例えば硫化亜鉛 ( $ZnS$ ) 系の蛍光体の焼成は、以下に示すようにして行われる。

#### 【0032】

すなわち、蛍光体母体である硫化亜鉛 ( $ZnS$ ) と付活剤を構成する元素またはその元素を含有する化合物を含む蛍光体原料が、送入機構 6 により、耐熱性容器 1 の上端部から連続的に送り込まれる。耐熱性容器 1 内には、不活性ガス、還元性ガスあるいは硫化水素ガスが導入されており、加熱部 4 および冷却部 5 a, 5 b は、無酸素状態で不活性ガスあるいは還元性ガス雰囲気となっている。蛍光体原料は、加熱部 4 で発熱体 3 により所定の温度 (例えば、 $950 \sim 1200^{\circ}C$ ) に急激に加熱され、加熱部 4 内を転動しながら、耐熱性容器 1 の傾斜角に応じた速度で移動する。そして、加熱部 4 内を 5 ～ 60 分間かけて連続的に移動し、十分に加熱され焼成された後、焼成物が冷却部 5 b に入り、冷却部 5 b 内を移動しながら無酸素状態でかつ不活性ガスあるいは還元性ガス雰囲気中で急激に冷却される。冷却された焼成物は、耐熱性容器 1 の下端部から連続的に排出される。

#### 【0033】

このように構成される第 2 の実施形態の製造装置によれば、蛍光体原料の加熱・焼成を短時間で行うことができ、球形に近い形状で均一な粒径を有する蛍光体粒子を歩留まり良く得ることができる。

#### 【0034】

次に、本発明の具体的な実施例について説明する。

#### 【0035】

実施例 1 ( $ZnS : Ag, Al$  の製造)

蛍光体母体である  $ZnS$  原料に対して、所定量の付活剤原料 ( $Ag$  については硝酸銀など、 $Al$  については硝酸アルミニウムなど) をそれぞれ添加し、さらに塩化カリウムや塩化マグネシウムなどのフラックスを必要に応じて添加し、これらを湿式混合した。得られたスラリーを乾燥容器に移し、乾燥機で乾燥させて蛍光体原料とした。

#### 【0036】

次いで、この蛍光体原料を、適当量の硫黄および活性炭素とともに、図 1 に示

す焼成装置の耐熱性容器内に投入した。なお、耐熱性容器は石英またはアルミナ製とし、内径は60mm、長さは1000mmであった。また、回転速度は、0.5～10回転／分、傾斜角は1～5° とした。

#### 【0037】

そして、投入された蛍光体原料を、無酸素状態でかつ不活性ガスあるいは還元性ガス雰囲気（3～5%水素－残部窒素の雰囲気）に保持された加熱部内を、15～45間かけて連続的に通過させ、950℃に加熱して焼成した後、焼成物を冷却部で急速に冷却した。

#### 【0038】

次に、得られた焼成物をイオン交換水などで水洗し乾燥した後、必要に応じて、粗大粒子を除去するための篩別などを実施することによって、硫化亜鉛蛍光体（ $ZnS : Ag, Al$ ）が得られた。

#### 【0039】

次いで、得られた蛍光体を使用し、スラリー法により蛍光体膜を形成した。蛍光体膜の形成は、ポリビニルアルコール等を含む水溶液中に蛍光体を分散させてスラリーとし、このスラリーを回転塗布機（スピンコーター）でガラス基板上に塗布することによって行った。回転塗布機の回転数とスラリーの粘度を調整することによって、蛍光体膜の膜厚を $3 \times 10^{-3} \text{mg/mm}^3$ とした。

#### 【0040】

次いで、得られた蛍光体膜の発光輝度と発光色度をそれぞれ調べた。発光輝度の測定は、蛍光体膜に、加速電圧10kV、電流密度 $2 \times 10^{-5} \text{A/mm}^2$ の電子線を照射して行った。そして、このときの蛍光体膜の発光輝度を、後述する比較例1の発光輝度を100%としたときの相対値として求めた。

#### 【0041】

発光色度は、色度測定機器としてトプコン社製SR-3を使用して測定した。発光色度の測定は、発光時の色度が外部から影響を受けない暗室内で行った。実施例1で得られた硫化亜鉛蛍光体（ $ZnS : Ag, Al$ ）の発光輝度は101%、発光色度は（0.151、0.059）であり、比較例1の青色蛍光体と同等の良好な発光特性を示した。

## 【0042】

実施例 2 (ZnS : Cu, Al の製造)

蛍光体母体である ZnS 原料に対して、所定量の付活剤原料 (Cu については硫酸銅、Al については硝酸アルミニウム) をそれぞれ添加し、湿式混合して得られた蛍光体原料を、実施例 1 と同様に、図 1 に示す焼成装置の加熱部内を 15 ～ 45 分間かけて連続的に通過させ、950℃ に加熱して焼成した。

## 【0043】

次いで、得られた硫化亜鉛蛍光体 (ZnS : Cu, Al) を使用し、スラリー法により蛍光体膜を形成し、この蛍光体膜の発光輝度と発光色度を実施例 1 と同様にして調べた。

## 【0044】

発光輝度は、後述する比較例 2 の発光輝度を 100% としたときの相対値で、100% であった。また、発光色度は (0.281, 0.621) であり、比較例 2 の緑色蛍光体と同等の良好な発光特性を示した。

## 【0045】

比較例 1

蛍光体母体である ZnS 原料に対して、所定量の付活剤原料 (硝酸銀および硝酸アルミニウム) をそれぞれ添加し、さらに塩化カリウムや塩化マグネシウムなどのフラックスを必要に応じて添加し、これらを湿式混合した。得られたスラリーを乾燥容器に移し、乾燥機で乾燥させて蛍光体原料とした。

## 【0046】

次いで、この蛍光体原料を、適当量の硫黄および活性炭素とともに石英製のるつぼ内に充填し、硫化水素雰囲気あるいは還元性雰囲気 (3～5% 水素－残部窒素の雰囲気) でかつ 950℃ の温度で 60～120 分加熱して焼成した。焼成後、るつぼを常温に放置して窒素雰囲気中で自然冷却した。

## 【0047】

次に、得られた焼成物をイオン交換水などで水洗し乾燥した後、必要に応じて、粗大粒子を除去するための篩別などを実施することによって、硫化亜鉛蛍光体 (ZnS : Ag, Al) が得られた。

## 【0048】

次いで、得られた蛍光体を使用してスラリー法により蛍光体膜を形成し、この蛍光体膜の発光輝度と発光色度を実施例1と同様にして調べた。なお、このときの蛍光体膜の発光輝度を100%とした。発光色度は(0.150、0.06)であった。

## 【0049】

## 比較例2

蛍光体母体であるZnS原料に対して、所定量の付活剤原料(硫酸銅および硝酸アルミニウム)をそれぞれ添加し、さらに塩化カリウムや塩化マグネシウムなどのフラックスを必要に応じて添加し、これらを湿式混合した。得られたスラリーを乾燥容器に移し、乾燥機で乾燥させて蛍光体原料とした。

## 【0050】

次いで、この蛍光体原料を、適当量の硫黄および活性炭素とともに石英製のるつぼ内に充填し、硫化水素雰囲気あるいは還元性雰囲気(3~5%水素-残部窒素の雰囲気)でかつ950℃の温度で60~120分加熱して焼成した。焼成後、るつぼを常温に放置して窒素雰囲気中で自然冷却した。

## 【0051】

次に、得られた焼成物をイオン交換水などで水洗し乾燥した後、必要に応じて、粗大粒子を除去するための篩別などを実施することによって、硫化亜鉛蛍光体( $\text{ZnS}:\text{Cu}, \text{Al}$ )が得られた。

## 【0052】

次いで、得られた蛍光体を使用してスラリー法により蛍光体膜を形成し、この蛍光体膜の発光輝度と発光色度を実施例1と同様にしてそれぞれ調べた。なお、このときの蛍光体膜の発光輝度を100%とした。発光色度は(0.282、0.620)であった。

## 【0053】

## 【発明の効果】

以上説明したように、本発明によれば、粒径と形状が均一で分散性に富む球状の蛍光体粒子を、歩留まり良くかつ安価に得ることができる。そして、こうして製造された蛍光体を用いることによって、粒子の充填密度が高く発光特性に優れ

た蛍光膜を形成することができ、表示特性に優れた表示装置を得ることが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

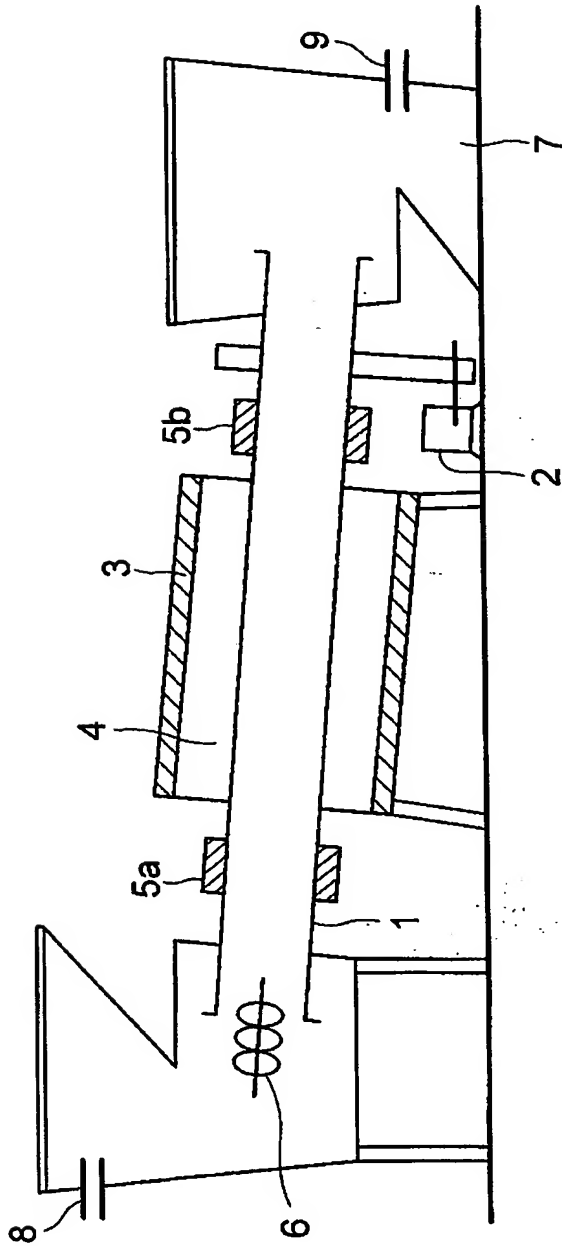
本発明の一実施形態である蛍光体の製造装置における焼成装置の構成を模式的に示す図。

【符号の説明】

1 ……耐熱性容器、3 ……発熱体、4 ……加熱部、5 a, 5 b ……冷却部、6 ……送入機構、7 ……焼成物捕集器

【書類名】 図面

【図 1】





【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 粒径および形状が均一で分散性に富む球状の蛍光体粒子を、安価にかつ歩留まり良く製造する。

【解決手段】 本発明の蛍光体の製造方法は、蛍光体母体と付活剤を構成する元素または該元素を含有する化合物を含む蛍光体原料を焼成する工程を備えており、焼成工程において、蛍光体原料を、水平に対して傾斜して配置された回転する管状の加熱炉を連続的に通し、前記加熱炉内で急激に加熱して焼成するとともに、該加熱炉から連続的に排出される焼成物を冷却する。

【選択図】 図 1

特願 2 0 0 3 - 1 6 6 9 7 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 3 0 7 8 ]

1. 変更年月日

2 0 0 1 年 7 月 2 日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都港区芝浦一丁目1番1号

氏 名

株式会社東芝